(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

Deutsch

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/085128 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 17/46, B01J 20/18, B01D 53/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001282
- (22) Internationales Anmeldedatum:

9. Februar 2005 (09.02.2005)

- (25) Einreichungssprache:
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 04005084.1 4. März 2004 (04.03.2004) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SOLVAY FLUOR GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOMMER, Christoph [DE/DE]; Leipziger Str. 11, 74172 Neckarsulm (DE).
- (74) Anwalt: FISCHER, Reiner; c/o Solvay Fluor GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PURIFICATION OF SULFURYL FLUORIDE

(54) Bezeichnung: REINIGUNG VON SULFURYLFLUORID

- (57) Abstract: Sulfuryl fluoride can contain carbon dioxide. It was now found that carbon dioxide can be separated from sulfuryl fluoride using a molecular sieve.
- (57) Zusammenfassung: Sulfurylfluorid kann Kohlendioxid enthalten. Es wurde jetzt gefunden, dass das Kohlendioxid mittels Molekularsieb vom Sulfurylfluorid abgetrennt werden kann.



Reinigung von Sulfurylfluorid

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Sulfurylfluorid mittels Molekularsieb zwecks Entfernung von Kohlendioxid.

Sulfurylfluorid kann herstellungs- oder anwendungsbedingt u. a. Schwefeldioxid, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, organische Verbindungen und/oder Kohlendioxid enthalten.

Schwefeldioxid und, sofern enthalten, Sulfurylchloridfluorid können beispielsweise mittels Aluminiumoxid abgetrennt werden, siehe WO 03/066520. Mittels Alkalimetallfluorid, z. B. KF, kann insbesondere Fluorwasserstoff abgetrennt werden. Dies wird in der DE-A 101 11 302 offenbart, in der sich auch der Hinweis findet, zusätzlich könnten Adsorptionsmittel enthalten sein, bevorzugt Aktivkohle, Zeolith und/oder Kieselgel, mit deren Hilfe Wasser, Halogene und organische Verbindungen abgetrennt werden könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe Kohlendioxid abgetrennt werden kann, das in Sulfurylfluorid enthalten ist. Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid sieht vor, dass man das kohlendioxidhaltige Sulfurylfluorid mit Molekularsieb einer Porengröße von 4 Å (0,4 nm) kontaktiert. Auf diese Weise kann der Gehalt an Kohlendioxid auf Werte reduziert werden, bis hin zu Werten, die unterhalb der Nachweisgrenze der GC-Methode liegen.

Das Verfahren kann batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine Wechseladsorption ist möglich. Dabei werden mehrere Adsorbenstürme eingesetzt, die im Wechsel in der Adsorption/Regenerierung betrieben werden.

Die Abtrennung von CO₂ kann bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, die Abtrennung bei höherer oder niedriger Temperatur durchzuführen, z. B. im Bereich von 0 °C und 40 °C oder mehr.

Der Druck, bei dem die Abtrennung des Kohlendioxids durchgeführt wird, ist ebenfalls nicht kritisch. Man kann das Verfahren z. B. von 1 bar (abs.) bis 11 bar (abs.), z. B. auch bei Umgebungsdruck durchführen. Vorteilhaft arbeitet man im Bereich von 1 bar (abs.) bis 2 bar (abs.).

Als Molekularsieb wird vorteilhaft Molekularsieb 4 Å Typ A, vorzugsweise in der Na-Form eingesetzt. Es liegt zweckmäßig partikelförmig vor, z. B. in Kugelform mit einem Durchmesser im Bereich bis 10 mm. Gut geeignet sind Partikel einer Größe im Bereich von 2,5 bis 5 mm. Molekularsieb mit großer innerer Oberfläche, z. B. 500 m²/g und mehr, weist aufgrund des großen Hohlraumvolumens und der großen inneren Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität auf.

Sofern das Sulfurylfluorid SO₂ und/oder Wasser enthält, wird bzw. werden diese Verunreinigungen ebenfalls sorbiert.

Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid mit anderen Reinigungsoperationen kombiniert werden. Beispielsweise kann man eine Nasswäsche vorschalten. Mittels der Nasswäsche lässt sich der Gehalt an SO₂, HF und HCl verringern. Die Effektivität wird verbessert, wenn man alkalische Lösungen verwendet; allerdings gehen damit Verluste an Sulfurylfluorid durch Hydrolyse einher.

In Kombination mit der Nasswäsche weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, dass neben Kohlendioxid auch etwaig in das Sulfurylfluorid eingebrachtes Wasser abgetrennt wird.

Es ist auch eine Kombination mit anderen Reinigungsoperationen möglich, beispielsweise mit dem in der WO 03/066520 offenbarten Verfahren zur Abtrennung von SO₂ und Sulfurylchlorfluorid mittels Aluminiumoxid.

Das mit CO_2 und gegebenenfalls anderen Verunreinigungen und SO_2F_2 beladene Molekularsieb kann regeneriert werden. Dazu wird es mit Vakuum und/oder höherer Temperatur, beispielsweise 150 °C oder höher, beaufschlagt. Eine Inertgasspülung während der Desorption, z. B. mit Stickstoff, ist zweckmäßig.

Das Verfahren weist den Vorteil auf, dass Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid entfernt werden kann, ohne gleichzeitig Sulfurylfluorid zu adsorbieren oder zu zersetzen.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel:

Herstellung von CO2-armem Sulfurylfluorid

Eingesetztes Molekularsieb:

45 kg Molekularsieb 4 Å (= 0,4 nm) Typ A in der Na-Form. Verwendet wurde TE 146 der Firma UOP in Form binderfreier Perlen mit einem Durchmesser von 2,5 bis 5 mm; Adsorptionsoberfläche etwa $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zu reinigendes Sulfurylfluorid:

580 kg Sulfurylfluorid mit einem Flüssigphasengehalt von 1,4 Gew.-% CO₂.

Durchführung:

Das Sulfurylfluorid wurde über eine Zeitdauer von 60 h gasförmig über das Molekularsieb im Kreislauf gefahren. Im Gasstrom nach der Adsorption konnten keine CO_2 -Anteile mehr nachgewiesen werden. Der CO_2 -Gehalt der Flüssigphase hatte sich nach dieser Zeit auf 0,16 Gew.-% verringert. Damit waren etwa 7 kg CO_2 vom Molekularsieb adsorbiert worden.

Desorption:

Das Molekularsieb wurde unter N_2 -Spülung und 48 h bei 200 °C regeneriert. Es konnte danach wiederum für die Adsorption von CO_2 aus Sulfurylfluorid verwendet werden.

Somit erweist sich das Verfahren, besonders in Form einer Wechseladsorption, als technisch einfache und kostengünstige Lösung.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Sulfurylfluorid, umfassend den Schritt des Kontaktierens des kohlendioxidhaltigen Sulfurylfluorids mit Molekularsieb 4 Å (= 0,4 nm).
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren batchweise oder kontinuierlich durchführt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das beladene Molekularsieb regeneriert wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man es kontinuierlich im Wechselbetrieb durchführt, so dass ein oder mehrere Adsorber regeneriert werden und ein oder mehrere Adsorber mit dem Sulfurylfluorid kontaktiert werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe des Kontaktierens bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 40 °C durchführt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufe des Kontaktierens bei einem Druck von 1 bar (abs.) bis 11 bar (abs.) durchführt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfurylfluorid auch mit Schwefeldioxid verunreinigt ist und dass mindestens ein Teil des Schwefeldioxids zusammen mit dem CO₂ adsorbiert wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich weitere Reinigungsoperationen zur Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Sulfurylfluorid durchführt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Reinigungsoperation eine Naß- oder Trockenreinigung vorgenommen wird, die vor dem Kontaktieren des Sulfurylfluorids mit Molekularsieb 4 Å vorgenommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No PCT/EP2005/001282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B17/46 B01J20/18 B01D53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

	ata base consulted during the international search (name of da ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS D	•)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	he relevant passages	Relevant to claim No.	
A	DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR 12 September 2002 (2002-09-12) cited in the application claims 1,5,6,8 paragraphs '0003! - '0010!		1-9	
A	DE 102 04 935 A (SOLVAY FLUOR 21 August 2003 (2003-08-21) claims 1,3,7,8 paragraphs '0004! - '0010!	& DERIVATE)	1-9	
A	US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE 21 August 1990 (1990-08-21) claim 1 column 1, lines 35-68	-/	1-9	
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed i	n annex.	
"A" docume consid "E" earlier of filing of "L" docume which citation "O" docume other i"P" docume later th	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 		
	•		ion rapon	
	8 May 2005	30/05/2005		
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Rhodes, K		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No
PCT/EP2005/001282

<u> </u>		PC1/EP2005/001282		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		I =	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
A	EP 0 978 478 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 9 February 2000 (2000-02-09) claims 1,5,6 paragraphs '0003! - '0009!		1-9	
A	paragraphs '0003! - '0009! WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16 August 2001 (2001-08-16) claims 1-10 page 2, paragraph 2 - page 4, paragraph 2 examples		1-9	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internation Application No
PCT/EP2005/001282

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10111302	A	12-09-2002	DE	10111302	A1	12-09-2002
			WO	02072472	A1	19-09-2002
			EP	1370487	A1	17-12-2003
			US	2004131536	A1	08-07-2004
DE 10204935	Α	21-08-2003	DE	10204935	A1	21-08-2003
			ΑU	2003208355		02-09-2003
			WO	03066520 /		14-08-2003
			EP	1474358		10-11-2004
			US	2005022664	A1 	03-02-2005
US 4950464	Α	21-08-1990	JP	2935524		16-08-1999
			JP	3005307	A 	11-01-1991
EP 0978478	Α	09-02-2000	DE	19834882		03-02-2000
-			ΑT	215049		15-04-2002
			CN	1243803		09-02-2000
			DE		D1	02-05-2002
			DK	978478		01-07-2002
			EP	0978478 <i>i</i>		09-02-2000
			ES	2173689		16-10-2002
			HK	1024224		31-10-2003
			JP	2000063107		29-02-2000
•			PT	978478		31-07-2002
			US 	6143269	A 	07-11-2000
WO 0158569	Α	16-08-2001	DE	10005456		09-08-2001
			ΑT	253970		15-11-2003
			AU	773355		20-05-2004
			AU	4057901		20-08-2001
			BR	0106073		02-04-2002
			CA	2401097		16-08-2001
			CZ	20013945		17-04-2002
			DE	50100962 I		18-12-2003
			MO	0158569		16-08-2001
			EP	1261412		04-12-2002
			HU	0302754		28-11-2003
			JP	2003522090		22-07-2003
			NO NO	20023679		02-08-2002
			SK	16122001		05-03-2002
			US	2003047069		13-03-2003
			ZA	200201870	H	08-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B17/46 B01J20/18 B01D53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01J B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 11 302 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12. September 2002 (2002-09-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5,6,8 Absätze '0003! - '0010!	1-9
Α	DE 102 04 935 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 21. August 2003 (2003-08-21) Ansprüche 1,3,7,8 Absätze '0004! - '0010!	1-9
Α	US 4 950 464 A (FUJIOKA GEORGE S ET AL) 21. August 1990 (1990-08-21) Anspruch 1 Spalte 1, Zeilen 35-68	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E' ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Mai 2005	30/05/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Rhodes, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal Pales Aktenzelchen
PCT/EP2005/001282

Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, sowell erforderlich unter Angebe der in Betracht kommenden Teile Betr. Ansprüch Nr. EP 0 978 478 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 9. Februar 2000 (2000-02-09) Ansprüche 1,5,6 Absätze '0003! - '0009! AN WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16. August 2001 (2001-08-16) Ansprüche 1-10 Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 Beispiele	C/Estate	ALCANCENTI IOU ANOCCCUENE DATEDI ACCA	PCI/EFZUC	
9. Februar 2000 (2000-02-09) Ansprüche 1,5,6 Absätze '0003! - '0009! WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16. August 2001 (2001-08-16) Ansprüche 1-10 Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 Beispiele			nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16. August 2001 (2001-08-16) Ansprüche 1-10 Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 Beispiele	A	9. Februar 2000 (2000-02-09) Ansprüche 1,5,6		1-9
	A	Ansprüche 1,5,6 Absätze '0003! - '0009! WO 01/58569 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ; SCHWARZE THOMAS (DE); BELT HEINZ JOACHIM (DE) 16. August 2001 (2001-08-16) Ansprüche 1-10 Seite 2, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 2 Beispiele		1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal les Aktenzeichen
PCT/EP2005/001282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10111302 A	12-09-2002	DE WO EP US	10111302 A1 02072472 A1 1370487 A1 2004131536 A1	12-09-2002 19-09-2002 17-12-2003 08-07-2004
DE 10204935 A	21-08-2003	DE AU WO EP US	10204935 A1 2003208355 A1 03066520 A1 1474358 A1 2005022664 A1	21-08-2003 02-09-2003 14-08-2003 10-11-2004 03-02-2005
US 4950464 A	21-08-1990	JP JP	2935524 B2 3005307 A	16-08-1999 11-01-1991
EP 0978478 A	09-02-2000	DE AT CN DE DK EP ES HK JP PT US	19834882 A1 215049 T 1243803 A ,0 59901044 D1 978478 T3 0978478 A1 2173689 T3 1024224 A1 2000063107 A 978478 T 6143269 A	03-02-2000 15-04-2002 09-02-2000 02-05-2002 01-07-2002 09-02-2000 16-10-2002 31-10-2003 29-02-2000 31-07-2002 07-11-2000
WO 0158569 A	16-08-2001	DE AU AU BR CZ DE WO EP HU JP NO SK US ZA	10005456 A1 253970 T 773355 B2 4057901 A 0106073 A 2401097 A1 20013945 A3 50100962 D1 0158569 A1 1261412 A1 0302754 A2 2003522090 T 20023679 A 16122001 A3 2003047069 A1 200201870 A	09-08-2001 15-11-2003 20-05-2004 20-08-2001 02-04-2002 16-08-2001 17-04-2002 18-12-2003 16-08-2001 04-12-2002 28-11-2003 22-07-2003 02-08-2002 05-03-2002 13-03-2003 08-04-2003